EPI-S形日立簡易形赤外分光光度計の特性

Type EPI-S Hitachi Infrared Spectrophotometer

赤 松 貫 之*
Tsurayuki Akamatsu

吉 田 霞*
Kasumi Yoshida

小川 努* Tsutomu Ogawa

-L 55 14 40

赤外吸収スペクトルの解読による定性定量分析が一般化されてきたため、低価格で手軽に使用できる簡易形赤外分光光度計の需要が起り、現在当社をはじめ国内外のメーカーから市販されている。本稿は、ESI-S形日立簡易形赤外分光光度計の設計の趣旨とその実際について述べるものであり、本装置の最も本質的な性能たる分解能をなるべくそこなわずに、しかも低価格そのほかの要求を満足させるために、いかにしたかを主眼とする。

1. 緒 言

波長 2μ 以上の赤外線に対して物質、特に有機化合物の分光吸収特性を測定する、いわゆる赤外分光光度計は現在相当数普及している。分子構造の決定、定量定性分析、物質の品質管理などの面で、これが果す威力については、いまさらいうをまたない。一方この装置のいっそうの普及をはばんでいる要因は、(1)装置単価の高いこと、(2)恒温恒湿室(以下空調室と略称)に設置せねばならないという、いずれも経済的条件であることから、以上の要因を克服した、低価格でしかも空調室の不要な、いわゆる簡易形赤外分光光度計の出現が広く要望されるようになり、現在国内外の各メーカーから市販されるに至っている。

本稿は日立簡易形赤外分光光度計(以下簡易形と略称)の設計上の考え方,技術上の諸問題,実際の性能などについて述べるものである。

2. 光学系-設計とその趣旨-

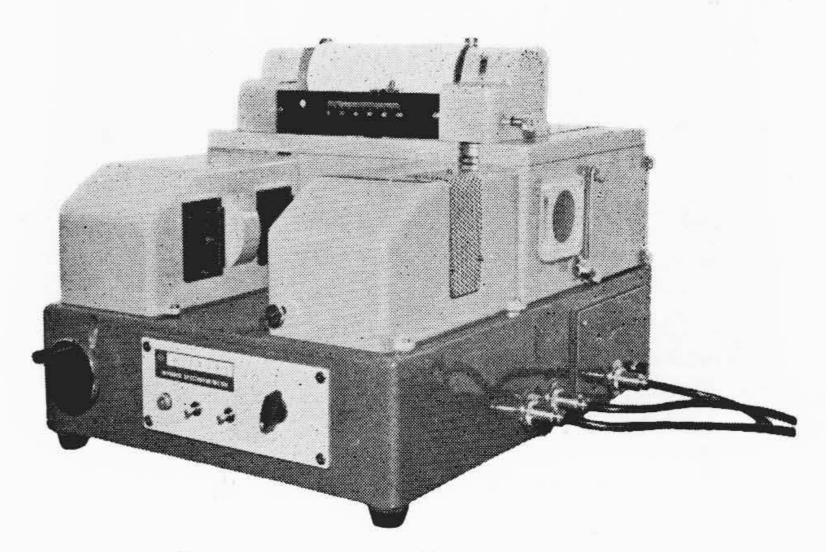
一般に理化学測定器の設計にあたっては、いかにして現在駆使し うる最高の技術を用い、可能な理論的限界の性能まで到達するかが 問題になることが多い。標準形赤外分光光度計⁽¹⁾(以下標準形と略 称)の分解能、高性能形電子顕微鏡の分解能などはこの例である。

しかし簡易形においてはいささかこれと趣を異にする。すなわち標準形の設計,製作の実績により,赤外分光光度計の限界性能については技術的資料がそろっており,問題はむしろ本質的な性能をそこなうことなしに,価格をいかにして低減するかということである。したがってなにがより本質的でない性能か?標準形の各種自由度の中で削ってもよいと思われるものはなにか?これらが価格低減にいかに有効か? などの判断,評価が設計の根本となる。なお空調室でなくても使用可能の装置にすることももちろん問題である。以下具体的問題について詳述する。

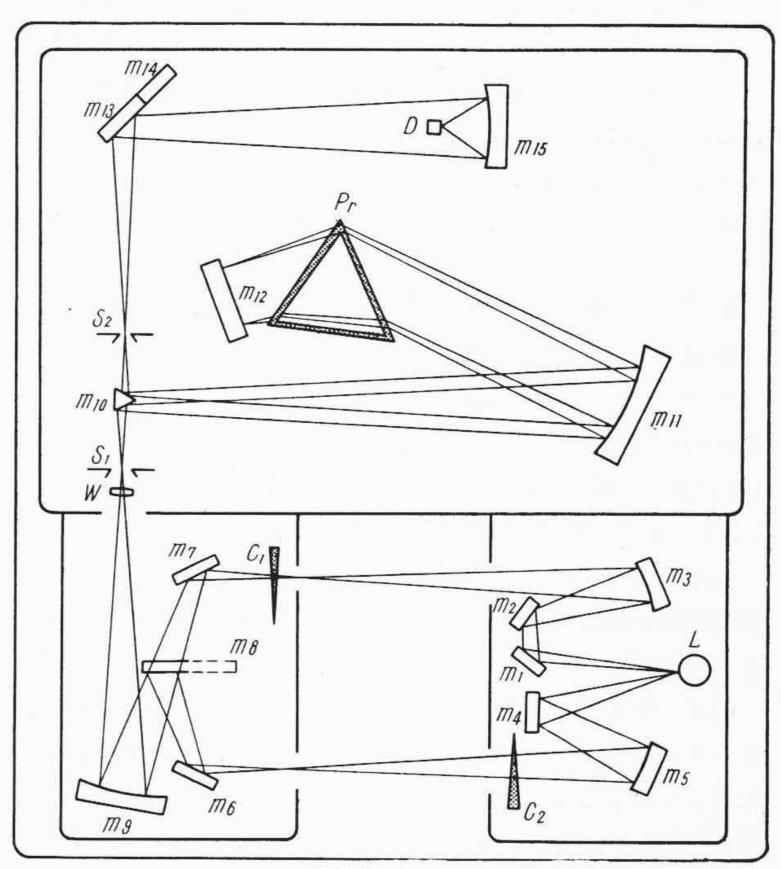
2.1 全 光 学 系

第2図は本装置の全光学系であって、以下の要求を満足する。

- (1) 分解能はなるべく標準形と差のないこと。
- (2) 分光器放物面鏡,だ円面鏡としては、標準形と同じものを使用すること。
- (3) 装置をなるべく小形に収め、普通の事務机の上に載せて使用可能にすること。
- (4) 後述する理由により、試料標準側光路の光学系を相似にしなければならぬ。
- (5) 試料室には標準形と同じ特殊測定用付属品を使用できること。
- (1), (2)から分光器部の光学的定数は標準形と同じになってい
- * 日立製作所那珂工場



第1図 日立簡易形赤外分光光度計外観

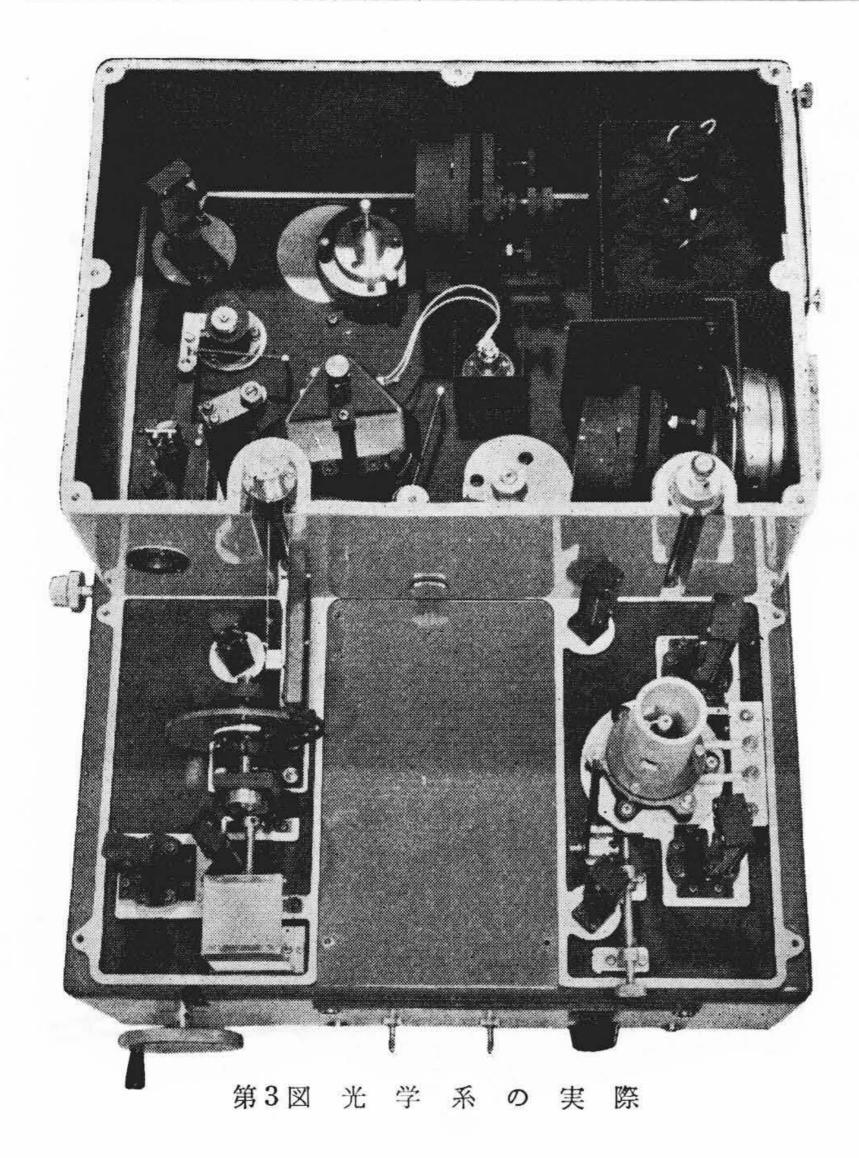


L……光 源 ms……半円鏡(セクタミラー) S2……出射スリット
m1……平面鏡 m9……球 面 鏡 m18……平面鏡(m14切換式)
m2……平面鏡 W……窓レンズ(KRS-5) m14……平面鏡(フレヤカット用)
m3……球面鏡 S1……入射スリット m15……だ 円 面 鏡
m4……平面鏡 m10……両 平 面 鏡 D……検 知 器
m5……球面鏡 m11……放物面鏡(f=300, 24度軸はずし)
m6……平面鏡 Pr……分散プリズム

m7……平面鏡 m12……リトロミラー

第2図 全 光 学 系

る。光源、 m_1 、 m_2 、 m_3 、 C_1 、 m_7 は標準側光路であり、光源、 m_4 、 m_5 、 C_2 、 m_6 は試料側光路である。これら二つの光束はセクタミラー m_8 の回転により交互に m_9 を通じ分光器に入射する。 C_1 は光学的



零位法における標準側光束絞り(普通クームと略称される), C_2 は, これら二光束の多少の不平衡を補正する 100% 調整用光束絞りである。 光源からの輻射線は、 $s = m_3$, m_5 によって C_1 およびその対称の位置にふたたび結像し、 m_9 によってさらに入射スリットに結像している。 なお光学的諸定数は下記のとおりである。

分光器光学系

リトロー形, 単分光式

プリズム

NaCl, 頂角72度, 底辺 82.3 mm, 高さ 60 mm

スリット

長さ20mm,幅0.01~2.0mm

焦点距離

300 mm

軸はずし角

アパーチャ

24度 7.5

試料室光路長

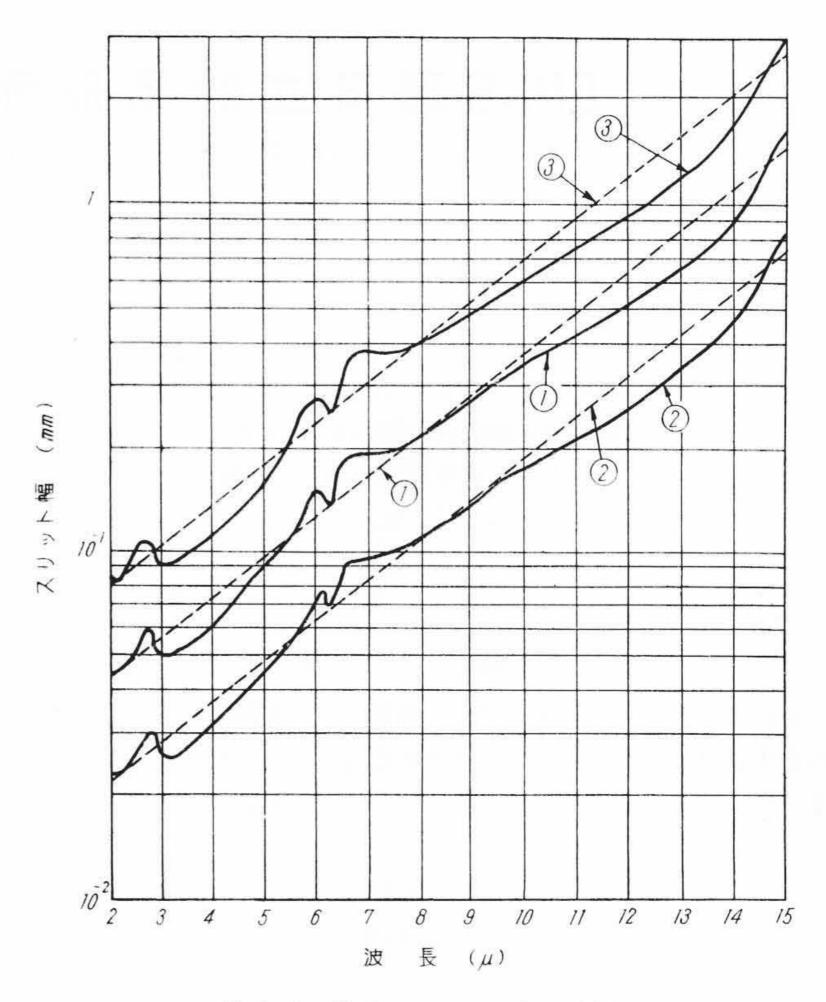
150 m m

2.2 分 解 能

2.2.1 考 え 方

赤外分光光度計における分解能とは、試料の吸収スペクトルの 微細構造を識別する能力を現わすもので、最も本質的な性能であ る。これは次の二つの要因によって左右される。

- (1) 分光器の結像性 分光器のスリット幅を狭くすれば、出射スリットを出るいわゆる分散光の半値幅は、原理的にはこれに比例して狭くなり、理想的単色光に近づく。しかし出射スリットの所に生じる入射スリットの像は、分光器が有限アパーチャを持つために生じる回折現象、およびコリメータである放物面鏡により生ずる収差(原理上および製作精度上)のためにある程度ぼける。このうち前者によるものはプリズム底辺の寸法に逆比例して小さくなるが、現実に得られるコリメータによる収差を著しく下回っても意味がない。この点からプリズム底辺が 82.5 mm で波長 10μ における分解能は Rayleigh criterion で 0.017μ となり、本装置に対しては十分と考えられた。
- (2) 検知器の S-N 比 分光器から出る分散光を十分単色光に近づけるためにそのスリット幅を狭めると、これの自乗に比例して輻射線エネルギーも減る。したがって検知器の S-N 比が悪



第4図 波長とスリット幅の関係

いと信号は雑音の中に隠されてしまう。測定系の時定数を大きく、すなわちペンのレスポンスを遅くすれば、雑音を押え信号分によってのみペンを応答させることも可能ではあるが、これには実用的な限界がある。

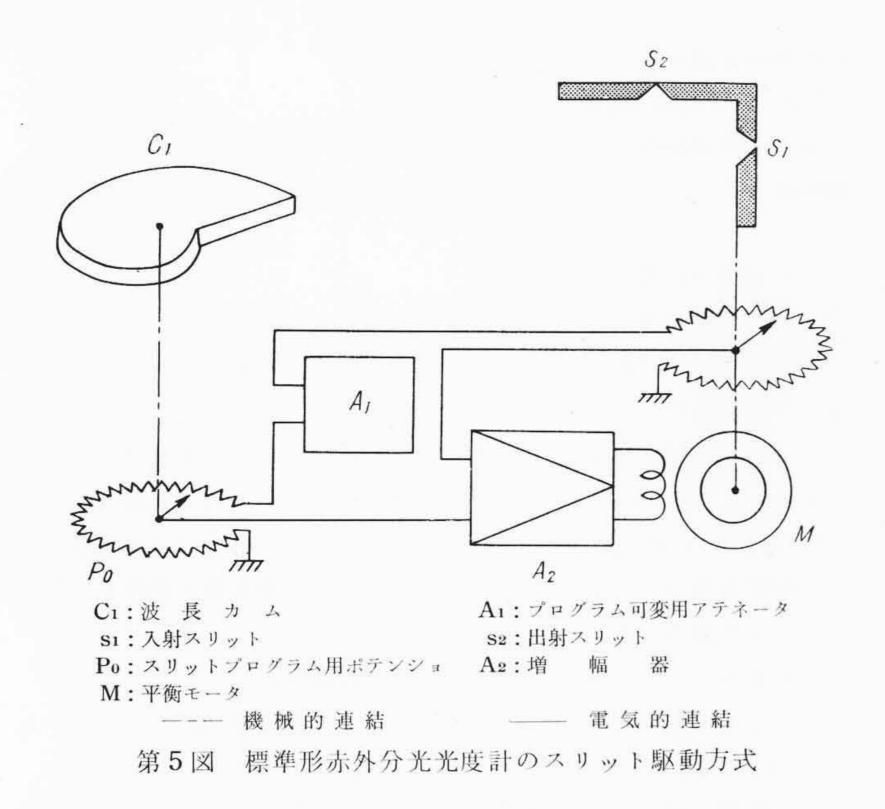
結局分解能はコリメータの精度と検知器の S-N 比によって決まる。これらはいずれも高価な部品であって本装置の価格を大きく左右する。したがって定格をさげたいところであるが,分解能は赤外分光光度計の最も本質的な性能である点を考え,両方とも標準形と同じものを用いることとした。すなわちコリメータは分光器単体に $1.5~{\rm cm}^{-1}/10~\mu$ の分解能を持たせうるもの,検知器はアメリカ Charles M. Reeder 社製のものである。

2.2.2 可変分解能について

(1) スリット幅と波長の関係 第7図からみられるように、本装置の測定系はサーボループを形成している。したがってそのループゲインは、分光器から出る赤外線の波長に無関係に常に一定でなければならぬ。一方光源から輻射されるエネルギー、分光器の分散はいずれも波長によって大きく変る。実際の装置では、スリット幅を波長に対し一定のプログラムで開閉し、常に一定量の赤外線が検知器に入射するようにしてある。第4図-①は、本装置におけるスリット・プログラムの一例である。

なお 10~ 増幅器の増幅度にプログラムを与えても、ループ・ゲインは一定にできるが、このときには第4図から(光量がスリット幅の自乗に比例することを考慮に入れれば)増幅度を約60dB変えなければならぬ。このときには測定波長によって、雑音のためペンがふらついて記録値がまったく信頼できないところと、S-N比に余裕のありすぎるところが生じるのでまずい。このために一般には増幅度にプログラムを与えることは行なわれない。

(2) 指数カム **第4**図の縦軸は,対数に比例して(log-linear) にとってあるから,曲線①を上下に平行にずらし,②③としても,波長によりループゲインが一定であることには変りない。ただ②は①比べ一様にスリット幅が狭いから分解能は向上するが,光量が少ないためループゲインを①の場合と同じにするには増幅



部の増幅度をあげる必要があり、S-N比は悪くなる。③は②と反対にS-Nは良いが分解能は悪い。実際の使用にあたっては、①② ③のように分解能および S-N 比に関して設定条件を変えて測定しうることが望ましい。標準形では第5図に示すような機構によって、このスリットプログラム可変を実現している。簡易形では価格の面からこのように繁雑な方式は好ましくなく、事実国内外のメーカーでも採用していない。

しかし第4図から明らかなように光源温度が1,300°K程度であれば、スリットプログラムを波長に対し log-linear 直線①'で近似しうる。もしこのようなカムを用いれば波長とスリットカムの関係を平行移動させることにより、②'または③'のようなプログラムを与え、それぞれ②、③に近似しうる。本装置ではこの方式を採用することにより、簡単な機構で種々の分解能、S-N比で測定することに成功した。なお赤外吸収スペクトルを波数に linear に記録する場合には、この方式は原理的に不可能である。

2.2.3 光量の問題および分解能仕様

本装置を空調室でない普通の実験室で使用しうるものにするため、分光器の入射スリット部窓材として KRS-5を使用している。これは赤外線を吸収せずしかも潮解性がまったくないので、この意味からは非常に適した材料である。しかしその反射率が非常に高い(.....) 10μ で約 2.37 (.....) ため、反射損が大きく、1 枚すなわち 2 面通過することにより、光量は 70% 程度になる(第 6 図)。このために簡易形を標準形と同じ分解能に設定すれば、後者に比べ前者の S-N 比は悪くなる。

以上の事情を総合して本装置の分解能の定格を下記のように定めた。()内は標準形の仕様である。

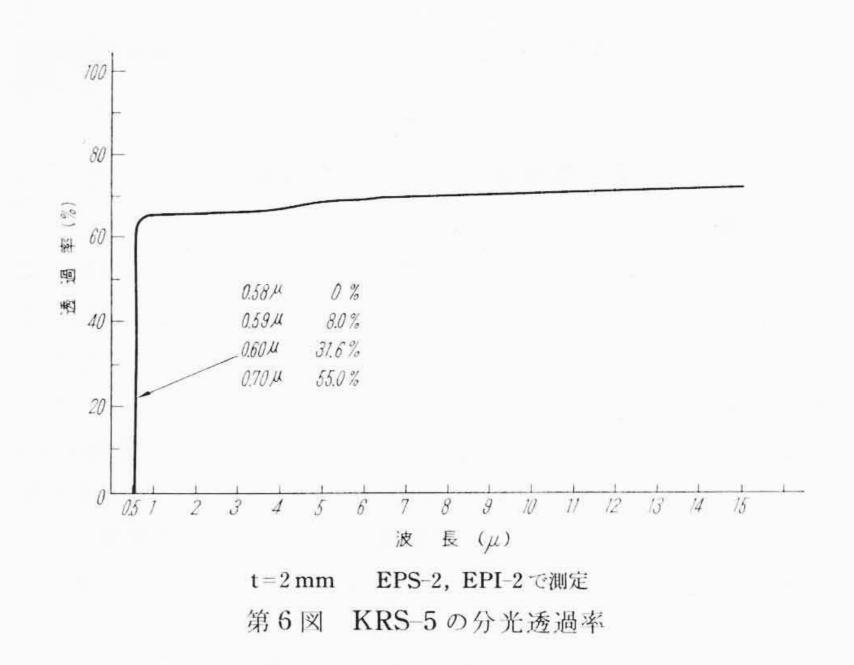
標準 $4 \text{ cm}^{-1}/10 \mu$ $(3 \text{ cm}^{-1}/10 \mu)$

最高 $2 \,\mathrm{cm^{-1}/10}\,\mu$ $(1.5\,\mathrm{cm^{-1}/10}\,\mu)$

 $5\,\mathrm{cm^{-1}/10}\,\mu{\sim}2\,\mathrm{cm^{-1}/10}\,\mu$ で可変 $(5\,\mathrm{cm^{-1}/10}\,\mu{\sim}1.5\,\mathrm{cm^{-1}/10}\,\mu)$

2.3 プリズム交換の問題

NaCl プリズムは 15μ 以上の赤外線には不透明である。したがってより長波長で測定を行なうためには $KBr(\sim 25 \mu)$, $CsBr(\sim 40 \mu)$ プリズムを用いねばならない。また $3\sim 6 \mu$ 付近で高い分解能をうるために LiF_2 , CaF_2 プリズムの必要もある。標準形ではプリズム,波長カム,リトロミラー,スリットプログラム用関数抵抗を一ブロックとし,使用者がプリズムを交換できるようにしてある(2)(3)。簡易形では次の理由によりこの方式は採用しなかった。



(1) プリズム交換を行なうには分光器を大気中にさらさねばならず,空調室なしに本装置を使用しうるという趣旨に反する。

- (2) 2~15 µの間にほとんどすべての有機化合物に特有な吸収 帯が現われており、通常の場合の定性定量分析にはことかかない。
- (3) プリズム交換を採用すると構造が繁雑となり、価格に大きく影響する。

NaCl プリズムが大気中の H_2O によって潮解することを防ぐため、分光器はパッキング、O リング、テーパ軸受などによって気密になっている。内部にはシリカゲルを封入し、かつ外部からその湿度を読めるようになっている。

2.4 波長精度,チャート寸法について

本装置の波長公差は $\pm 0.03\,\mu$ であって、標準形の $\pm 0.015\,\mu$ に比べて 2 倍である。このような数字を選んだ理由は下記のとおりである。

- (1) 赤外吸収スペクトルの測定対象となる物質は、それぞれの分子または原子団に固有のきわめて特長的な吸収スペクトルを持つ。したがってこれの解読に習熟した人ならば、その吸収スペクトルの形と大略の波長位置からその原因となる分子または原子団を読み取ることもできるほどである。
- (2) ポリスチレンフィルム,炭酸ガス,アンモニア,水蒸気など,ありふれた物質で,吸収ピークの波長が正確に判明しているものも多数あるので,多少の波長誤差があっても簡単に較正することができる。
- (3) 赤外分光器の波長精度を良好に保つためには、NaCl プリズムを恒温にしなければならない。一方本装置は通常の部屋で使用することから、四季の温度差一約30℃—に影響を受けないように設計を行なわねばならぬ。簡易形の波長精度を標準と同じにしようとすると、後者が空調室で使用されることから、本装置の温度関係の精度を標準形以上に高めねばならぬ。これは本装置が普通の実験室で使用し得てしかも低価格であるべき根本趣旨に反する。
- (4) この種装置に使用する記録紙は相当良質のものであるが、なお湿度 10% の変化に対して約 0.2% の伸縮が見られる。測定波長範囲は $13\mu(2\mu\sim15\mu)$ でその 0.2% は 0.026μ となり、分光器自体の波長精度が良すぎても、記録紙の寸法不良のため無意味になることもありうる。
- (5) 波長カムの工作精度,光学調整が楽になり,価格低減に益するところが大きい。

なお記録紙の横寸法は、波長公差 $\pm 0.03 \mu$ が肉眼で比較的容易に識別しうる 0.5 mm 程度になるよう、 1μ 当り 20 mm (全波長で260 mm) とした。また本装置の最高分解能 2 cm $^{-1}/10 \mu$ は、記録紙上では、0.4 mm となり、記録曲線そのものの太さが 0.3 mm

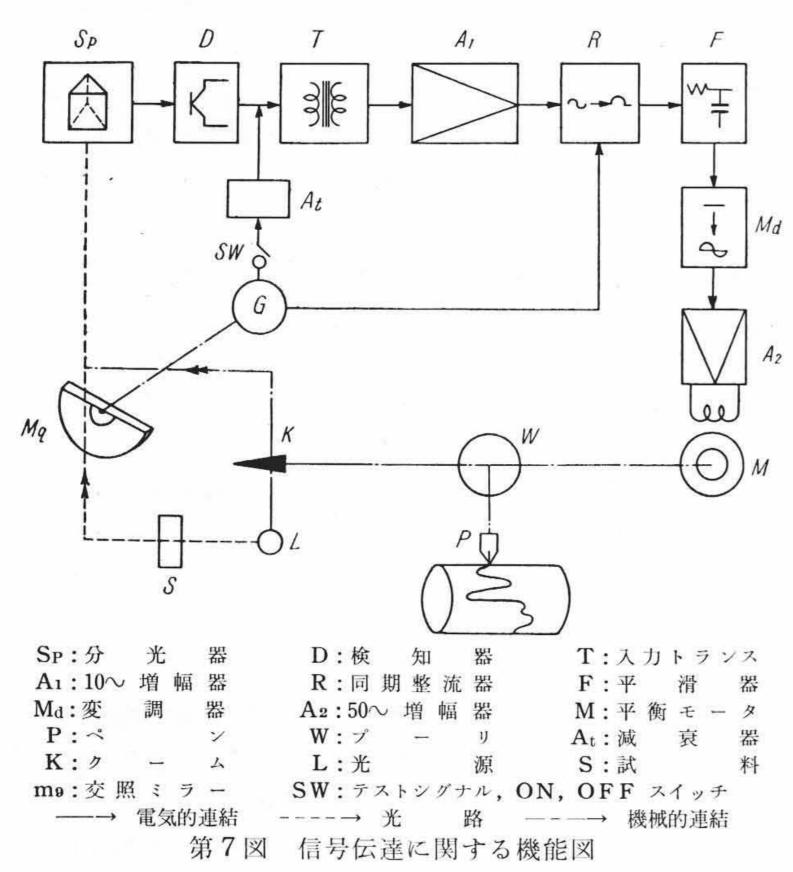
 \exists

程度であることを考え合わせるなら、以上の設計は種々の面で合理的でかつバランスがとれているとみてよいであろう。

3. 信号系一設計とその性能-

3.1 動 作

本装置の信号伝達系の機能図を第7図に示す。光源から分れた二つの光束のうち、一方は試料、一方はクームを通過する。これらは回転半円鏡 mg によって(分光器によって単色化されてから) 交互に検知器に入射する。検知器は熱電対であるが、これから二つの光束の強さの差に比例する交流熱起電力が発生する。その周波数は mg の回転速度によって決まり、本装置では10~である。この不平衡信号は mg の位相に関して、同期整流され、試料側、標準側いずれの光束の光量が大きいかによって、正または負の直流電圧が発生する。次にこの直流電圧を50~(または60~)に変調するが、この際前者の正負によって後者の位相が180度異なるようにする。この50(60)~交流信号を増幅し2相平衡モータの入力とする。これによってクームが駆動され試料による吸収とクームによる遮光の程度が等しくなれば、検知器からの交流熱熱電力は0となる、すなわちクームは平衡点で静止する。したがってクームの静止した位置から試料



の透過率を読み取ることができる。

3.2 S-N 比について

信号系の諸特性の中で、本装置の分解能に関係のあるのは、10~ 増幅器の S-N 比であって、次の要素によって決まる。

- ・入力トランスの性能
- ・ 初段増幅器の性能
- 外部電磁界の誘導の多少

検知器の抵抗は約 $20~\Omega$ であるが、これからの雑音はほとんどジョンソン雑音のみで、その大きさは $7\times10^{-10}~\mathrm{V}~(\sqrt{v^2/\Delta f})$ 程度である。一方真空管から発生する雑音は $10\sim$ 付近ではフリッカー雑音分が大きく、その大きさは真空管の種類、動作点によっても異なるが大体 $10^{-7}\mathrm{V}~(\sqrt{v^2/\Delta f})$ の程度である。したがってジョンソン雑音と同じ程度の雑音を有効に増幅したいことから、検知器と初段真空管をトランス結合しなければならぬ。これが入力トランスの必要な理由であるが、その設計についてはすでに論議されつくしている $^{(4)}$ ので、ここでは触れない。また初段管として高信頼管 $5751~\mathrm{em}$ 、公知のような低レベル動作(プレート電流 $30~\mu$ A ヒータ電圧 $4.5\mathrm{V}$)とした結果、雑音の入力換算値は約 $1.5\times10^{-9}~\mathrm{V}$ となった。これは検知器からのジョンソン雑音とほぼ等しい値である。

3.3 10∼ 増幅部

第8図に結線図を示す。増幅各段の低域カットオフ周波数 $7 \sim$, 高域側は $15 \sim 30 \sim$ にとり、 $10 \sim$ 利得に対する $50 \sim$ 減衰量は約70 dB である。第3段回路ではカソードの LC による $50 \sim$ 並列共振回路として減衰させた(5)。この等価回路を第9図に示す。 $50 \sim$ より低い信号周波数 $10 \sim$ に対してはカソード側とプレート側とで直列共振し、互のリアクタンスを打ち消すように働くが、この場合カソード側のインピーダンスは、増幅定数を μ とすると $(1+\mu)$ 倍(本稿の場合略 100 倍)となり、小さいインダクタンスで実効的に大きなインダクタンスが得られる特長がある。すなわち第3図において、 $50 \sim$ 並列共振の場合(ただし $\omega C_c R_g \gg 1$)共振周波数 $\omega_{50}/2\pi$ における利得 A_{50} および選択度 Q_{50} はそれぞれ

$$\dot{A}_{50}$$
 $\stackrel{\dot{\mu}\dot{z}_p}{=} \frac{\mu\dot{z}_p}{(1+\mu)\dot{z}_c} \stackrel{\dot{=}}{=} \frac{1}{Q_c\omega_{50}^2LC_p}$ (1)
$$Q_{50} \stackrel{\dot{=}}{=} Q_c \stackrel{\dot{=}}{=} \dot{z}_c \text{ の合成選択度}$$

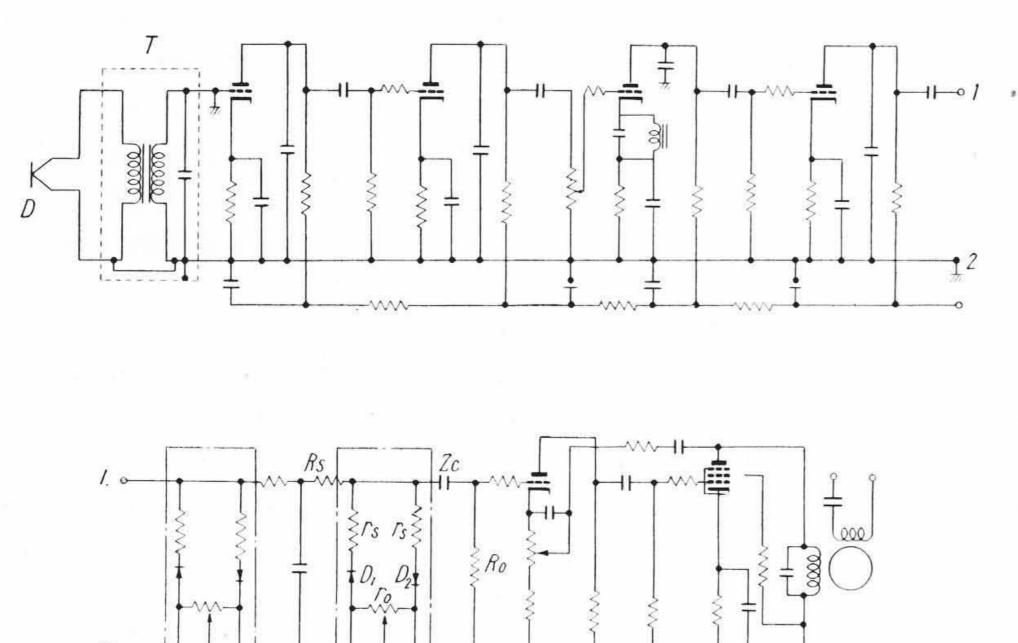
 $CCC |(1+\mu)\dot{\boldsymbol{z}}_c| \gg |\boldsymbol{r}_i + \dot{\boldsymbol{z}}_p|, \ \mu \gg 1$

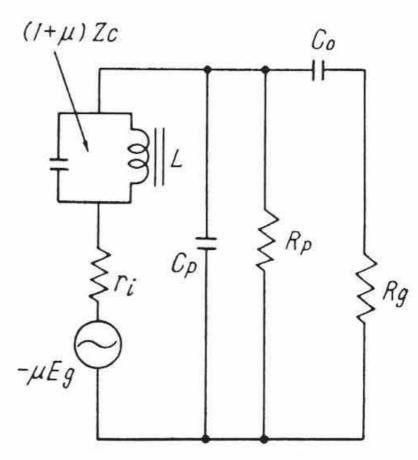
żc: LC 並列インピーダンス

 \dot{z}_p : プレート側インピーダンス $=1/\omega_{50}C_p$

また 10~ 直列共振の場合は同様に

共振周波数 $\omega_{10}/2\pi$ における利得 A_{10} および Q_{10} はそれぞれ



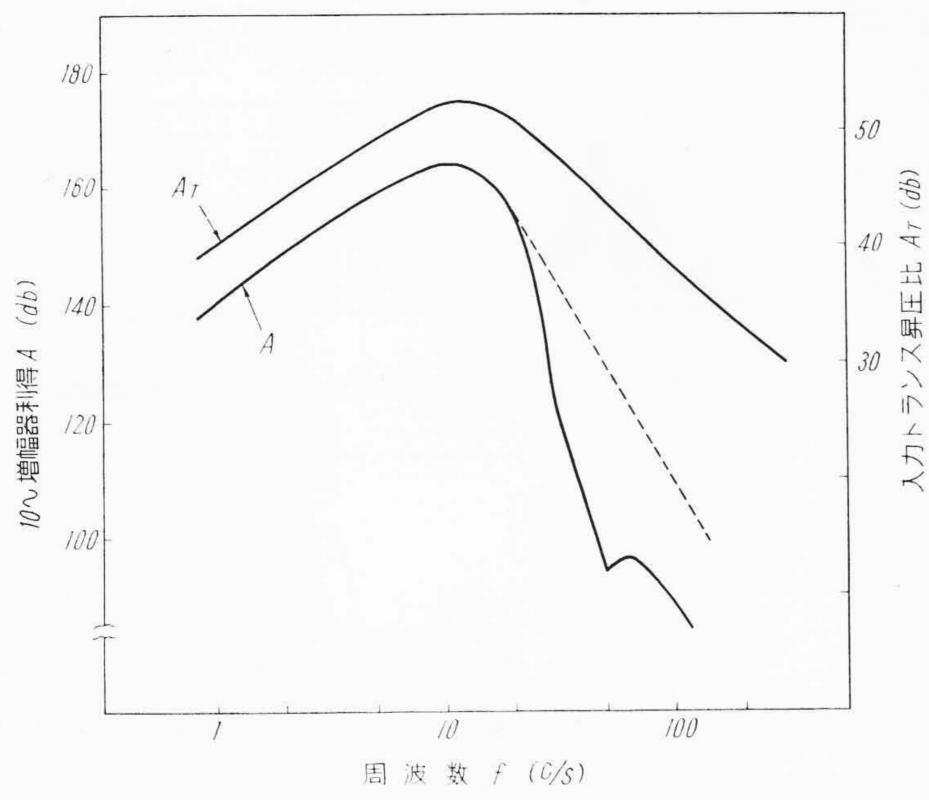


第9図 カソード直並列共振回路の等価回路

電 対 T:入力トランス 調 部 R:同期整流部 第8図 10~ 増幅部およびモータ駆動回路結線図

D:熱

M:変



熱電対内部抵抗 Ro=20Ω 点線はL C回路を除いた場合 第 10 図 10~ 増幅部の増幅度周波数特性

$$egin{aligned} \dot{A}_{10} &= rac{\mu \dot{z}_{p_{10}}}{r_i + \dot{z}_{pr} + (1 + \mu) \dot{z}_{cr}} &= rac{Q_{10} \dot{z}_{p_{10}}}{\omega_{10} L} \\ Q_{10} &= rac{(1 + \mu) \omega_{10} L}{r_i + z_{pr} + (1 + \mu) z_{cr}} \end{aligned}$$
(2)

ここで \mathbf{z}_{pr} : $\dot{\mathbf{z}}_{p}$ の 10~における抗抗分

 z_{cr} : \dot{z}_p の 10~ における抗抗分

 $\dot{z}_{p_{10}}$: \dot{z}_{p} の 10~におけるインピーダンス

これらから ω₅₀ と ω₁₀ における利得比は

$$\beta = \frac{\dot{A}_{50}}{\dot{A}_{10}} = \frac{\omega_{10}}{Q_{10}Q_{50}\omega_{50}^2 C_p \dot{z}_{p_{10}}} \dots (3)$$

となり、本器回路では $Q_{50}=7.5$ 、 $Q_{10}=0.3$ 、 $\beta=33.4$ dB を得た。 ただし $I_p=80~\mu A$ $r_i=220$ k Ω $\mu=90$ L=62 H なお、第 10 図に $10\sim$ 増幅部の増幅度周波数特性を示す。

3.4 モータ駆動部

第8図に同期整流、変調、50~増幅すなわちモータ駆動回路の結線を示す。本回路の特長は同期整流器、変調器として、Si ダイオードチョッパを採用し、装置の著しい簡略化と動作の安定を実現し得たことである。なおこの回路のスイッチ電源としては、交照ミラーmgに直結された発電機の出力をそのまま用いている。

3.4.1 同期整流器および変調器の変換効率

この Si ダイオードによる同期整流器などは、ほぼ理想的に動作し、その変換効率 η_s は入力結合コンデンサ、フィルタを含み

$$\eta_s = \frac{\text{出力直流電圧 (Vdc)}}{\text{入力 10} \sim \text{電圧 (Vrms)}} \simeq 0.4 \dots (4)$$

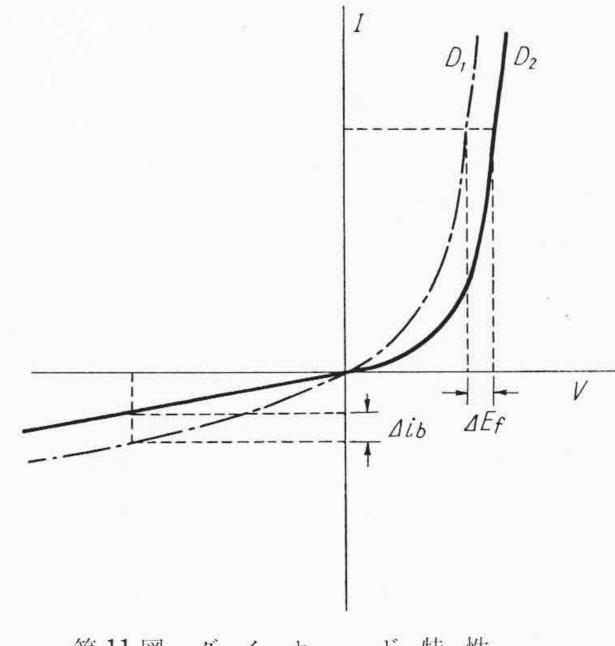
変調器の場の変換効率 η は

$$\eta_m = \frac{50 \sim \text{出力電圧} (V_{\text{rms}})}{\text{入力直流電圧} (V_{\text{dc}})} \simeq 0.3.....(5)$$

となる。なお変調器の場合は次項の 50~ スイッチ電圧漏えいに よるオフセット電圧が問題となる。

3.4.2 変調器 (ダイオードチョッパ) のオフセット電圧

同期整流器のオフセット電圧は、信号雑音レベルの1けた以下は容易に得られ問題とならない。しかし変調器のオフセットは、常温から $\pm 20^{\circ}$ C の周囲温度変化、スイッチ電圧 $\pm 10\%$ 変動とみても容易に $15\,\mathrm{mV}$ 以下となり、この入力換算の雑音レベルは最小信号のそれの1/2以下である。ここで、 $50\sim$ オフセット電圧 15



第11図 ダイオード特性

mVは、サーボモータ始動電圧 2~3 V のレベルにあり、これ以下に押える必要がある。このオフセットの原因は、本回路の場合、特にダイオードの逆方向動作時の2個のダイオードの特性の不平衡によるものである。すなわち第11 図 の順方向動作時の不平衡電圧

 ΔE_f の影響も考えられるが、これは各ダイオードに直列に加えた動作電流制限用抵抗 r_s をダイオード 動作抵抗より十分大きくすることと、ブリッヂ平衡用抵抗 r_0 とによって除き得る。一方逆方向バイアス時の不平衡分電流 Δ_{ib} によるオフセット電圧 ΔE_0 は第8図で、スイッチ回路信号抵抗 R_i 、負荷抵抗 R_0 、 $r_s \ll R_i$, R_0 , $Z_C \left| \frac{1}{\omega C} \right| \ll R_0$ とすると (6) 式となり、

出力オフセット電圧
$$\Delta E_0 \simeq \frac{4}{2\sqrt{2\pi}} \cdot \frac{R_i R_0}{R_i + R_0} \Delta i_b$$
 (6)

これより前記 50~変調器オフセット電圧を $15 \,\mathrm{mV}$ 以下に押えるためには、50~増幅器利得 $50 \,\mathrm{dB}$ 、モータ始動電圧 $3 \,\mathrm{V}$ に対し、不平衡電流許容範囲として、 $\Delta i_b \leq 6.5 \times 10^{-8} \,\mathrm{(A)}$ の必要がある。実際には $\Delta i_b \leq 1 \times 10^{-8} \,\mathrm{A}$ のオーダのもの容易に選別できる。

3.5 テストシグナルについて

検知器からの交流熱起電力と同じ周波数の信号を、適当な位相で入力トランスと検知器の間に入れるのを、赤外分光光度計のテストシグナルという。普通の状態では試料側光路を閉じれば、クームは透過率0の点を指すが、テストシグナルがはいった状態ではこれによる信号のため、サーボ系の平衡はくずれる。クームが0でない適当な位置にあれば、この光学系の不平衡のため検知器からは信号が発生するが、これがテストシグナルと大きさ等しく位相が逆であればサーボ系としては平衡に達する。第12回はこのようにして取った記録の一例である。記録値の0からの浮き上りが波長によって一定でないのは、空気中の CO_2 、 H_2O の吸収のために、検知器に一定の熱起電力を生ぜしめるのに要する光学的不平衡の程度が波長によって異なるからである。

これを用いると波長較正、 $\rho-\Delta$ 精度の確認、10 \sim 増幅器の増幅度の測定、検知器の劣化のチェックなどが手軽にできて便利なので、簡易形でも採用した。できるだけ単純な設計でこれを実現するために、信号源としては 10 \sim 同期整流用発電機を用い、減衰器も必要最少限度のものとした。この交流発電機の出力の一部が 10 \sim 増幅器で増幅されるわけであるが、その出力は元の信号と位相が一致しなければならないので、減衰器には位相シフタの役目を兼ねさせている。回路中のR、C値のある程度のばらつきにより、テストングナルの位相シフトの大きさに機差を生ずるが、これは第8図のCの値

日

を選ぶことによって調整可能である。

4. 装置の実際とその性能

4.1 装置の実際

第1図は本装置の外観を示す。本装置を低価格で作る ためには最終性能もさることながら, 本体部の設計簡易 化もきわめて重要である。すなわち構成部品の数を減ず ること, その製作工程を単純化すること, 光学調整を行 ないやすいように設計することがその主眼であるがその 詳細については割愛する。第13回は機構系統図である。 図中軸Aが波長駆動軸で、Bがスリット駆動軸である。

第2節で述べたスリットプログラムを変える、すなわち波長とスリ ットカムの相対関係をずらす操作は、つまみCによって行なう。波 長精密目盛では0.01 μが一目になっていて、波長読みおよび設定を 精確かつ容易ならしめている。

光源としては標準形に使用してすでに好結果を得ている炭化ケイ 素棒を用いた。赤外線源としては、ネルンストグローバーを用いる ことが多いが、その長所は高温で使用できること、ある波長範囲で は輻射率が良いこと,結局高い輝度で使用できる点である。しかし 実際問題としては第2節で述べたように可変分解能を実現するため には光源温度は 1,300°K 付近が適当なこと、ネルンストグローバー を用い光量の大きいことを利用してスリット幅を狭めても, 分光器 の結像性が限界に達しているため、分解能が良くなるわけではない ことなどの理由からあまり実効がないので、本装置には採用しなか った。なお炭化ケイ素棒の利点としては、多年電気炉の発熱体とし て使用されてきたので、その寿命などについて十分なデータがある こと, 点灯が簡単なことである。

スリット機構は分光器の設計において重要なものの一つである。 すなわちその精度,バックラッシュなどを約3μ以下に押え,しか もなめらかに開閉でき、長期使用中においてもひっかかりなどの事 故があってはならない。このためにスライド部分は面接触を避け, ボールによる接触とした。

赤外分光器の波長精度を良好に保つためには、プリズ ムを室温のいかんを問わず一定温度に保つ必要があるこ とは前に述べた。標準形においてはサーミスタを温度検 知器とし, さらに増幅器, リレーなどを用いてヒータ回 路を開閉している。本装置ではバイメタルを温度検知器 とし、これによって直接ヒータ回路を開閉することによ って, 所期の性能を達し得た。

4.2 装置の性能

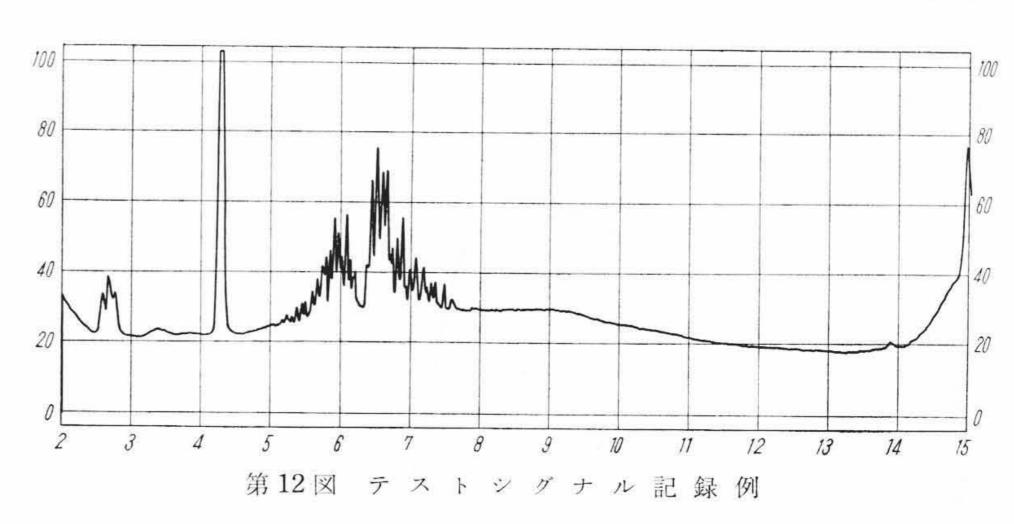
第2節において目標性能に関し設計上から払った考慮 について述べたが、ほかに調整(おもに光学系の)をど こまで精密に行なうかによって大きく左右される性能も ある。以下に本装置の実際の性能について略述する。

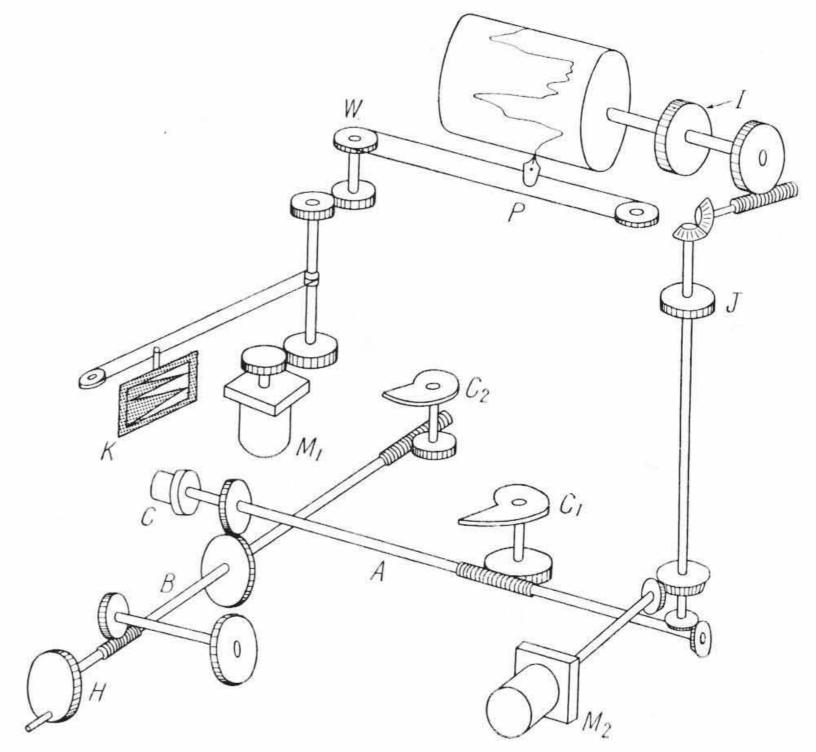
4.2.1 100% ライン

復光束の分光光度計では、標準側, 試料側の両光束の光軸, 光路 長、光束の断面の形などがまったく一致するように調整されねば ならない。さもないと大気中のCO2, H2Oの影響が出たり、波長に よって100%ラインが蛇行したりする。一方光学系統図から明ら かなようにこの二つの光束は、元来光源の異なる位置からの、も しくは異なる方向への輻射線であるから、必ずしもすべての面で 一致するとは限らない。本装置の商品としての定格はこのような 事情をも考慮し、蛇行の許容程度を 4% 以内とした。第14図① はその一例である。

4.2.2 迷

第4図からも推察できることであるが、本装置の光源から輻射



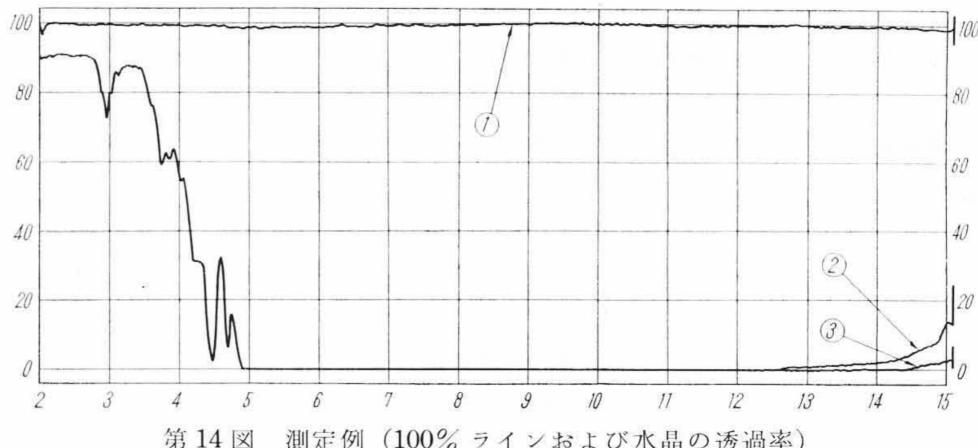


C1:波 長 カ ム M2:波長送りモータ $K: \mathcal{I}$

C2: スリットカム H:波長手働ハンドル $P: ^{\sim}$

M1: ペンサーボモータ I:波長目盛板(粗) J:波長目盛板(精)

第13図 機 义 構 杀

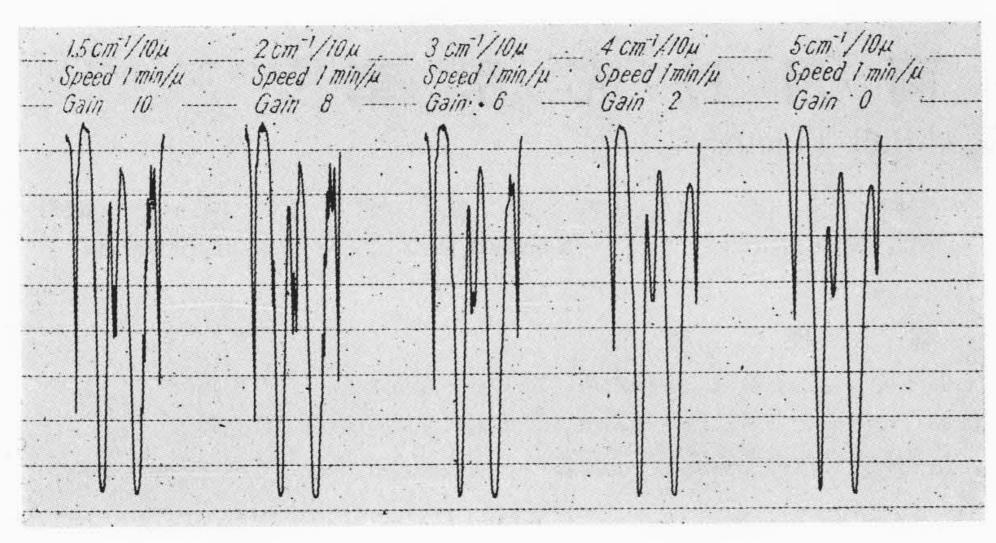


第14図 測定例 (100% ラインおよび水晶の透過率)

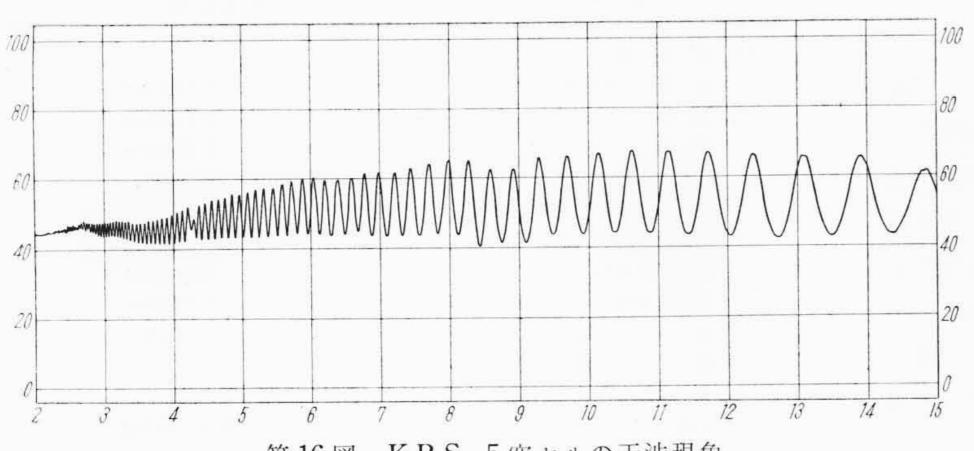
される単位波長当りのエネルギーは,長波長側が短波長側に比し 非常に小さい。このため長波長域での測定の際, 短波長の光が迷 光としてまぎれ込む。したがってこの領域で透過率が0の試料を 測定しても、ペンが浮き上ることがある。第14図②は水晶の透 過率を測定したもので、迷光の現われた一例である。このような 波長域でBeer's lawによる定量分析を行なうときには、この迷光 が測定精度をそこなう。本装置には短波長の光を散乱させ、長波 長の光のみを鏡面的に反射するいわゆる迷光カットフィルタがつ いているので、実際には第14図③のような水晶の透過率カーブ をうる。

4.2.3 分解

第15図は波長10μ付近でのアンモニアの吸収スペクトルであ って,赤外分光光度計の分解能は普通これで示される。①は



第15図 アンモニアの吸収スペクトル



第16図 KRS-5空セルの干渉現象

KRS-5 の窓がなく光学調整を十分に行なえば、 $1.5 \,\mathrm{cm}^{-1}/10\,\mu$ の 分解能も不可能ではないことを示すものである。なお分解能が悪くなるに従って S-N 比は良くなり、記録曲線のふらつきも少なく なることが明らかに観察される。

4.2.4 測 光 精 度

本装置の測定原理は光学平衡法であるから、その測光精度を決定するのはクームの精度である。これを構成する個々の刃の工作精度は 5μ 以下でなければならぬ。また標準側光軸が正しくないことも精度をそこなう一因となる。これらの点については標準形の製作によって得た技術的経験、データがそろっているので、特別の障害なく0.5%以下の直線性を実現し得た。

4.2.5 耐 湿 性

第2.2節で述べたような設計を行った結果,湿度が平均約85%の大気中に装置を4箇月放置した場合,分光器内湿度は5%から20%に上昇する程度であって,所期の目的を果したものとみられる。

4.2.6 室温の影響

4.1 で述べたように分光器内部の温度制御を行なってこれを定温に保っている。しかし厳密にいえば定温となるのはバイメタルとそのごく近傍だけである。いま定温に保ちたいのはプリズムであるが、この中にバイメタルを埋め込むことはもちろん不可能であり、構造上の制約もあってこの両者を密着させることもできない。したがって室温が大きく変った場合には、これに伴ってブリズム温度もある程度変化し、分光器の波長精度をそこなうこともありうる。本装置は室温 30°C の変化に対して、分光器の波長はほとんど狂わず、きわめて良好な結果をみた。これは分光器全体の温度的設計を注意深く行ない、かつ性能の良いバイメタルを使用したためとみられる。

4.3 セルについて

本装置は普通の実験室で使用しうるたてまえから、試料セルの窓

材として潮解性の大きな NaCl は使用できないというの が通念である。このために KRS-5 と呼ばれる TlBr と TlI の混晶が広く用いられるようになった。以下にセル の窓材の得失について述べる。

4. 3. 1 NaCl

湿度55%以下ならば潮解の心配なしに使える。75%程度ならば一回の使用時間を25分(試料注入10分記録15分)とみれば数回の使用に耐えるものとみられる。

4.3.2 KCI

同一条件での使用では NaCl の 2 倍程度の時間に耐える。NaCl も同じであるが潮解の程度は,へき開面であるかいなか,または面の研摩の程度によって相当異なるので,一概には断定できない。KCl, NaCl を窓材に使用して多くの測定を行なうには,窓をたくさん用意しておき,使用している窓が曇ってきたら別のものと交換する。曇った窓は目的とする測定または一日の作業が終ったときにまとめて研摩する方法が適当であろう。これらの材料が比較的安価なことから,多数の窓を用意するのは容易である。

4.3.3 KRS-5

長所は潮解性がまったくないことであるが,次のような欠点も持っている。

- (1) 高価である。(NaCl, KCl の数倍)
- (2) 反射損が大きいため、セル1個すなわち4面を通過することにより、光量は約1/2に減り、それだけ記録曲線のS-N比が悪くなる。
- (3) 表面反射率が大きいため、セルに組んだとき干渉現象が著しい。このため空セルの透過率を測定すると第 16 図のようになる。NaCl セルの場合にもこの現象があるが、その屈折率(約 1.3)が小さく、またほとんどすべての有機溶媒に近いため、実際の測定にあたっては障害にならない。本装置の属品としてのセルでは、セル内面に特殊な加工を行なってこれの除去に一応成功しているが、やはりこのようなことはないのが望ましい。

どの窓材が最適であるかは使用ひん度,平均湿度,本装置に専属のオペレータの有無など種々の条件によって左右されるので,一概に断定できないが,KCIの適当な場合が多いのではないかと思われる。

5. 結 言

以上において日立簡易形赤外分光光度の設計の趣旨と装置の実際について、いかにして本装置の本質的な性能たる分解能をそこなうことなしに、低価格および空調室でない所でも使用可能という二つの条件を満足させたかを主眼として述べた。本装置の試作にあたっては、標準形の製作によって種々の問題が解決されていたので、特別の困難はなかった。

終りに本装置の完成に多大の尽力のあった当工場水野仙太郎,渡 辺仁,柏倉豊の諸氏,電気回路の設計に助言をいただいた日立中央 研究所阿部善衛門氏,有益なご指導をいただいた中村弘陸主任,大 沼嘉郎課長,牧野勇夫部長に厚く謝意を表する次第である。

参 考 文 献

- (1) 吉田, 鏑木, 角野, 阿部: 日立評論, 39, 35 (昭 32)
- (2) 岩橋, 吉田: Hitachi S. I. News Vol. 3 No. 1
- (3) 渡辺: Hitachi S. I. News Vol, 2 No. 3
- (4) 阿部, 菅原: 電学誌, 75, 797, 3 (昭30)
- (5) 阿部, 鏑木: 特許公告番号 32-12404